

TRANSPARENT HEAT-RESISTANT THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION HAVING EXCELLENT IMPACT RESISTANCE

Patent Number: JP62164745
Publication date: 1987-07-21
Inventor(s): FUKUOKA MAMORU; others: 01
Applicant(s):: DAINIPPON INK & CHEM INC
Requested Patent: ☐ JP62164745
Application Number: JP19860006250 19860117
Priority Number(s):
IPC Classification: C08L25/08 ; C08L33/02 ; C08L33/04 ; C08L51/04
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To obtain the titled compsn. which has excellent transparency, excellent appearances of moldings and improved impact strength, by blending a styrene copolymer resin with a methyl methacrylate resin and a graft copolymer resin in such a proportion as to give a specified refractive index.

CONSTITUTION: A resin compsn. contains 85-10wt% styrene copolymer resin (A) having a light transmittance of 80% or above, obtd. by copolymerizing 20-40wt% methacrylic acid with 75-45wt% styrene and 5-25wt% methyl methacrylate, 5-80wt% methyl methacrylate copolymer resin (B) having a light transmittance of 80% or above and 10-40t% graft copolymer (C) having a light transmittance of 60% or above, obtd. by copolymerizing 80-20wt% mixture contg. 10-90wt% methyl methacrylate in the presence of 20-80wt% rubbery polymer, in such a proportion that a difference in refractive index between a mixture of the components A and B and the component C is within + or -0.002.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭62-164745

⑬ Int.Cl.⁴

C 08 L 25/08

33/02

33/04

51/04

識別記号

LDV

LDW

LHR

LJB

LKY

庁内整理番号

A-7602-4J

B-7602-4J

7167-4J

7167-4J

6681-4J

⑭ 公開 昭和62年(1987)7月21日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑮ 発明の名称 耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物

⑯ 特 願 昭61-6250

⑰ 出 願 昭61(1986)1月17日

⑱ 発 明 者 福 岡 守 木更津市清見台南52

⑲ 発 明 者 三 浦 義 清 千葉市真砂4-15-2

⑳ 出 願 人 大日本インキ化学工業 東京都板橋区坂下3丁目35番58号
株式会社

㉑ 代 理 人 弁理士 高橋 勝利

明 細 書

1. 発明の名称

耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性
樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1.(A) メタクリル酸の20～40重量%とスチレンの75～45重量%とメチルメタクリレート
の5～25重量%とを総量が100重量%となる
ようにして共重合させて得られる、屈折率(n_D^{20})
が1.548以上で、かつJIS K-6717に準拠せる
光線透過率が80%以上なるスチレン系共重合
樹脂の85～10重量%と、

(B) JIS K-6717に準拠せる光線透過率が
80%以上なるメチルメタクリレート系樹脂の5
～80重量%と、

(C) ゴム状重合体の20～80重量%の存在
下に、メチルメタクリレート10～90重量%
およびスチレンの90～10重量%からなる混合
物の80～20重量%を、あるいはゴム状重合体
の20～80重量%の存在下に、メチルメタクリ

レート5～49重量%とスチレンの90～10重量%
とアクリロニトリルの5～50重量%からなる
混合物の80～20重量%を共重合させて得ら
れる、屈折率(n_D^{20})が1.515～1.545なる範
囲内で、かつJIS K-6717に準拠せる光線透過
率が60%以上なるグラフト共重合樹脂の10～
40重量%とを、必須の成分として、総量が100
重量%となるように含んで成り、しかも上記特定
の比率になる(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との混合物
の屈折率(n_D^{20})が、上記(C)樹脂成分の屈折率(n_D^{20})
の±0.002なる範囲内にあることを特徴とする、
とりわけ耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑
性樹脂組成物。

2. 前記したゴム状重合体が、ブタジエンの単
独重合体であることを特徴とする、特許請求の範
囲第1項に記載の組成物。

3. 前記したゴム状重合体が、ブタジエンとス
チレンとの共重合体であることを特徴とする、特
許請求の範囲第1項に記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は新規にして有用なる熱可塑性樹脂組成物に関し、さらに詳細には、特定のステレン系共重合樹脂にメチルメタクリレート系樹脂および特定のグラフト共重合樹脂を含めて成る、主として成形加工用に適用しうる、熱変形温度が高く、しかも衝撃強度、透明性ならびに成形品外観などにすぐれた性能を有する樹脂組成物に関する。

〔従来の技術および発明が解決しようとする問題点〕

従来より、透明性のすぐれた樹脂としては、ポリステレン樹脂、ステレン-アクリロニトリル共重合樹脂(AS樹脂)またはメチルメタクリレート系樹脂などが知られており、これらの樹脂は透明性のほかに、寸法安定性、電気的特性ならびに着色性などにもすぐれており、したがって多岐の分野で利用されているけれども、その反面では、熱変形温度や衝撃強度の面で必ずしも満足すべきものではない処から、こうした性能が要求される医療用器具、弱電用部品または自動車用部品など

の分野への利用が制限されているというのが実状である。

そこで、ポリステレン樹脂の欠点である熱変形温度を向上させるべく、従来より、ステレンとメタクリル酸とを共重合せしめるという手段も講じられてはいるが、かくして得られるステレン・メタクリル酸共重合樹脂なる一種のステレン系共重合樹脂を用いる場合には、問題の熱変形温度こそ格段に向上するものの、衝撃強度に劣る処から、どうしても用途が制限されることは否めない。

ところで、かかるステレン系共重合樹脂の衝撃強度を向上させる方法として、一般には、ステレン-ブタジエン・ブロック共重合樹脂の如き熱可塑性エラストマーを機械的に混合せしめるという方法が知られるが、かくしてステレン系共重合樹脂にステレン-ブタジエン・ブロック共重合樹脂を混合せしめた場合には、当の衝撃強度は向上するものの、透明性が著しく低下するという欠点の現われることは否めない。

他方、AS樹脂やメチルメタクリレート系樹脂

の熱変形温度および衝撃強度を向上させるべく、ポリカーボネート樹脂の如きエンジニアリング・プラスチックを機械的に混合せしめた場合には、熱変形温度および衝撃強度こそ向上するものの、屈折率の相違によって透明性が著しく低下し、その結果は、特開昭49-353号公報にも開示されているような、いわゆる真珠光沢を呈するようになり、その使用が著しく制限されることにもなるので好ましくない。

〔問題点を解決するための手段〕

しかるに、本発明者らは上述した如き従来技術における種々の欠点の存在に鑑みて、つまりポリステレン樹脂の欠点である熱変形温度および衝撃強度などを向上せしめ、加えてAS樹脂やメチルメタクリレート系樹脂の欠点である熱変形温度および衝撃強度などを向上せしめることによって生ずる透明性の著しい低下などのそれぞれの問題点の存在に鑑みて、こうした問題点の解決を図ることを目的として鋭意検討を進めた結果、特定のステレン系共重合樹脂にメチルメタクリレート系樹

脂を配合せしめたときは、透明性を犠牲にすることなく熱変形温度の高い組成物が得られるし、しかも両者樹脂を配合せしめて成る組成物は均質であって、該組成物の屈折率と両者樹脂の配合重量比率との間に直線関係が成立するという驚くべき特性をも見出した。

ところが、かかる特定のステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂とから成る組成物にあっても、衝撃強度が不十分である処から、特定のステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂と、さらに特定のグラフト共重合樹脂とを配合せしめ、かつ上記した特定のステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂との混合物の屈折率(n_D^{20} ; 以下同様)が、上記した特定のグラフト共重合樹脂の屈折率の一定範囲内にあるような樹脂組成物を用いれば、透明性を著しく犠牲にすることなく、熱変形温度、衝撃強度ならびに成形品外観などにすぐれるということを、本発明者らはその時点で既に見出している(特願昭60-217506号)。

ところで、こうした三成分系の樹脂組成物にあつては、アイゾット衝撃強度の如き曲げ衝撃強度にはすぐれるものの、落錐衝撃強度や落球衝撃強度の如き落下物による衝撃強度に劣るために、こうした問題点の解決を図ることを目的として鋭意検討した処、スチレンとメタクリル酸とメチルメタクリレートとを共重合させて得られる特定のステレン系共重合樹脂と、メチルメタクリレート系樹脂と、さらに特定のグラフト共重合樹脂とを、これらステレン系共重合樹脂とメチルメタクリレート系樹脂との前二者成分から成る混合物の屈折率が、他方、1.515～1.545なる範囲内の屈折率と、60%以上なるJIS K-6717に準拠せる光線透過率という二つの条件に通り特定のグラフト共重合樹脂の屈折率の±0.002という範囲内にあるように配合せしめて成る樹脂組成物を用いれば、透明性、衝撃強度ならびに成形品外観などにすぐれ、しかも衝撃強度が一段と向上するということを見出し、したがって医療用、弱電用または自動車用などの前述した如き特定の分野への

1.545で、かつ光線透過率が60%以上なるグラフト共重合樹脂(C)の10～40重量%とを、これらの(A)、(B)および(C)なる必須三成分の総量が100重量%となるように含んで成り、しかも特定の比率になる(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との混合物の屈折率が、(C)樹脂成分の屈折率の±0.002なる範囲内にあるような熱可塑性樹脂組成物を提供しようとするものである。

このように、本発明の樹脂組成物は前記したそれぞれステレン系共重合樹脂(A)、メチルメタクリレート系樹脂(B)およびグラフト共重合樹脂(C)なる必須三成分を含んで成ることを第一の条件とするものであって、(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との、(A)樹脂成分と(C)樹脂成分との、あるいは(B)樹脂成分と(C)樹脂成分との二成分系では決して所期の目的は達成され得ないものである。

すなわち、まず(A)と(B)との二成分系では衝撃強度が不十分であるし、次いで(A)と(C)との二成分系では透明性が著しく低下するし、さらに(B)と(C)との二成分系では熱変形温度が著しく低下する処か

利用も図れるものであることを見出すに及んで、本発明を完成させるに至った。

すなわち、本発明は必須の成分として、メタクリル酸の20～40重量%とスチレンの75～45重量%とメチルメタクリレートの5～25重量%とを総量が100重量%となるように共重合させて得られる、屈折率が1.548以上で、かつJIS K-6717に準拠せる光線透過率(以下同様)が80%以上であるステレン系共重合樹脂(A)の85～10重量%と、光線透過率が80%以上であるメチルメタクリレート系樹脂(B)の5～80重量%と、ゴム状重合体の20～80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの10～90重量%とスチレンの90～10重量%とからなる混合物の80～20重量%とを共重合させるか、あるいはゴム状重合体の20～80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの5～40重量%とスチレンの90～10重量%とアクリロニトリルの5～50重量%とからなる混合物の80～20重量%とを共重合させて得られる、屈折率が1.515～

ら、いずれも好ましくない。

つまり、本発明の熱可塑性樹脂組成物を用いれば、透明性を著しく犠牲にすることなく、熱変形温度、衝撃強度ならびに成形品外観などにすぐれた諸特性が発現されることになる。

ここにおいて、前記したステレン系共重合樹脂(A)とはメタクリル酸の20～40重量%とスチレンの75～45重量%とメチルメタクリレートの5～25重量%とを、(勿論、これら各単量体の総量は100重量%であるものとする。)連鎖移動剤およびラジカル発生剤の存在下に塊状重合、溶液重合、乳化重合または懸濁重合などの公知慣用の重合方法により共重合させて得られる、屈折率が1.548以上で、かつ光線透過率が80%以上なるものを指称する。

当該ステレン系共重合樹脂(A)の調製法の一例を示せば、メタクリル酸の20～40重量%、好ましくは25～35重量%と、スチレンの75～45重量%、好ましくは70～50重量%と、メチルメタクリレートの5～25重量%、好ましく

は10~20重量%とからなる混合物(勿論、これら各単量体の総量は100重量%である。)と、公知慣用の連鎖移動剤およびラジカル発生剤とを用い、ポリビニルアルコール、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリアクリル酸カリウム、ポリビニルピロリドン、メチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロースまたはカルボキシメチルセルロースの如き懸濁安定剤、さらには塩化ナトリウム、磷酸ナトリウムまたはアルキルスルホン酸ナトリウムの如き懸濁助剤などを溶解させた水中で、50~150℃、好ましくは80~140℃なる温度で懸濁重合せしめるという方法が挙げられるが、かかる重合反応の完了後には脱水、洗浄、次いで乾燥を行なってから供することができるし、さらに必要に応じて、酸化防止剤、可塑剤または滑剤などをも添加し、しかるのち押出機などにより造粒せしめた形で供することもできる。

当該共重合樹脂(A)にあっては、必須の成分として、メタクリル酸の20~40重量%とスチレンの75~45重量%とメチルメタクリレートの5

クリル酸エステル類；エチルメタクリレート、*n*-ブチルメタクリレートもしくはシクロヘキシルメタクリレートの如き、このメチルメタクリレートを除く各種のメタクリル酸エステル類；またはアクリル酸、メタクリル酸、スチレンまたはアクリロニトリルなどの該メチルメタクリレートと共重合可能な種々の単量体との共重合体などがあるが、そのうちでも光線透過率が80%以上のものが好適であり、望ましくはメチルメタクリレートの単独重合体の使用が適当である。

そして、当該メチルメタクリレート系樹脂(B)の調製法の一例を示せば、メチルメタクリレートの単独を、あるいはこのメチルメタクリレートと1種または2種以上の上掲した如き各種単量体とを、連鎖移動剤およびラジカル発生剤の存在下に、塊状重合、溶液重合または懸濁重合せしめるという方法が挙げられるが、この種の成形用に使用される一般市販品をそのまま適用することができるのは勿論である。

さらに、前記したグラフト共重合樹脂(C)とは、

~25重量%とを共重合せしめて得られるものを指称するが、このメタクリル酸が20重量%未満の場合には、その結果として、かかる(A)樹脂成分と前記の(B)および(C)なる両樹脂成分とを配合せしめて得られる組成物は熱変形温度が低下するために好ましくなく、他方、スチレンが45重量%未満の場合には、かかる(A)樹脂成分それ自体が射出成形のさいに成形品表面にシルバーストリークやフラッシュなどが発生して著しく成形品の外観を損ねるために好ましくなく、その結果として、(A)と(B)とを、(A)と(C)とを、あるいは(A)と(B)と(C)とを配合せしめた場合には、いずれもシルバーストリークやフラッシュなどが発生するために好ましくない。

次に、前記したメチルメタクリレート系樹脂(B)として代表的なものには、メチルメタクリレートの単独重合体をはじめ、80重量%以上100重量%未満のメチルメタクリレートと20重量%未満の、メチルアクリレート、エチルアクリレートもしくは*n*-ブチルアクリレートの如き各種のア

ゴム状重合体の20~80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの10~90重量%とスチレンの90~10重量%とからなる混合物の80~20重量%を共重合せしめるか、あるいはゴム状重合体の20~80重量%の存在下に、メチルメタクリレートの5~49重量%とスチレンの90~1重量%とアクリロニトリルの5~50重量%とからなる混合物の80~20重量%を共重合せしめて得られる、屈折率が1.515~1.545なる範囲内にあり、かつ光線透過率が60%以上であるようなものを指称する。

このようにして得られるグラフト共重合樹脂(C)の一般的なグラフト率、つまり枝部分重量÷幹部分重量比としては0.2~1.2なる範囲内が適当である。

ここで言うゴム状重合体としてはポリブタジエンゴムまたはスチレン-ブタジエン共重合ゴムなどの如き、ブタジエンの単独重合体あるいはこのブタジエンと共重合可能なビニル単量体との共重合体などが用いられる。

まず、当該グラフト共重合樹脂(C)にあっては、その光線透過率が60%以上であるべきことが条件の一つとなっているが、この光線透過率が60%未満なるものを使用する場合には、その結果として、前記したそれぞれ(A)および(B)樹脂成分と、こうした(C)樹脂成分とから得られる樹脂組成物が透明性に著しく劣る処となるから好ましくない。

次いで、当該(C)樹脂成分にあっては、屈折率が1.515~1.545なる範囲内にあるべきことが条件の一つとなっているが、こうした範囲内に当該(C)樹脂成分の屈折率を設定することは、本発明組成物における他の必須成分たる(A)樹脂成分と(B)樹脂成分との混合物の屈折率を当該(C)樹脂成分の屈折率の一定範囲内、つまり当該(C)成分の屈折率の±0.002なる範囲内に入るようにするために是非とも必要な点である。

なお、当該グラフト共重合樹脂(C)の調製に当っては、乳化重合、乳化・懸濁重合、溶液重合または塊状重合などの公知慣用の重合方法がそのまま適用できるが、この種の塩化ビニル樹脂配合用と

とになるために好ましくない。

さらに、スチレン系共重合樹脂(A)とメチルメタクリレート系樹脂(B)との配合物の屈折率が、グラフト共重合樹脂(C)の屈折率の±0.002という範囲を超えるものを用いる場合には、透明性が著しく劣化することとなるために好ましくない。

以上に掲げられた如き三必須成分を用いて目的とする熱可塑性樹脂組成物を調製するには、公知慣用のブレンド方法、すなわち、たとえばロール、パンパリーミキサーまたは押出機を用いた加熱熔融によるブレンド方法をそのまま適用すればよい。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、さらに必要に応じて熱安定化剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、可塑剤、着色剤、滑剤または帯電防止剤などの公知慣用の各種添加剤成分を、前記した(A)と(B)と(C)との三必須成分のブレンド工程において適宜、配合せしめることができるのは勿論である。

〔発明の用途〕

かくして得られる本発明に係る耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物は、熱変形

して使用されている一般市販品をそのまま適用することができるのは勿論である。

而して、本発明の熱可塑性樹脂組成物は必須の成分として、スチレン系共重合樹脂(A)の85~10重量%と、メチルメタクリレート系樹脂(B)の5~80重量%と、グラフト共重合樹脂(C)の10~40重量%とを、これら三必須成分の総量が100重量%となるように含んで成り、かつこれら三必須成分のうちの前二者成分、つまりスチレン系共重合樹脂(A)とメチルメタクリレート系樹脂(B)との配合物の屈折率が、残る一成分、つまり屈折率が1.515~1.545なる範囲内であると共に光線透過率が60%以上であるという特定の条件をもったグラフト共重合樹脂(C)の屈折率を基準として±0.002という範囲内に入ることを必須の条件とするものであるが、とりわけ、当該グラフト共重合樹脂(C)にあっては、その配合量が10重量%未満である場合には、衝撃強度が低下することとなるために好ましくなく、逆に40重量%を超える場合には熱変形温度が著しく低下するこ

温度、衝撃強度ならびに透明性はもとよりのこと、さらに成形品外観などにもすぐれるために用途も広範囲に亘り、VTRテープ用カセット、オーディオテープ用カセット、フードプロセッサ、アイロン水タンク、照明カバー、サークル管コネクタの如き家電関連部品；プリンターカバー、フロッピーディスク用ケース、複写機ソーターの如きOA関連部品；導光板、計器盤、ランプハウジングの如き自動車関連部品；カメラ、光学プリズムの如き光学関連部品；ダイアライザー、動物飼育ケージの如き医療関連部品；電子レンジ用食器の如き食品容器などの各種分野へと多岐に及ぶものである。

〔実施例〕

次に、本発明を参考例、実施例および比較例により一層具体的に説明するが、以下において部および%は特に断りのない限り、すべて重量基準であるものとする。

なお、各実施例および比較例で得られるそれぞれの成形品の物性を評価するに当っては、次の如

き要領によって行なった。

① 熱変形温度

ASTM D-648(264psi)に準拠した。

② 衝撃強度 A法

ASTM D-256 アイゾット衝撃強度試験法
(1/4インチノッチ付き)に準拠した。

③ 衝撃強度 B法

JIS K-5400に準拠せる衝撃変形試験器を用い、縦50mm横50mmで厚さが3mmなる板状の試験片を半径1/4インチの撃ち型と受け台との間に挟み、質量が0.5kgの「おもり」を任意の高さから撃ち型の上に落として試験片の50%破壊高さを求め、そのさいの50%破壊高さと質量との積でて表わした。

④ 光線透過率

JIS K-6717に準拠した。

⑤ 成形品外観

シリンダー温度が270℃なるインラインスクリー型射出成形機にて、金型温度を60℃として、縦50mm横50mm厚さが3mmなる板状の

ル膜を6時間かけて等速で添加し、添加終了後も同温度に3時間保持し、しかるのち120℃に昇温して、この温度にさらに3時間保持して重合を完結せしめた。

次いで、かくして得られた粒状の共重合樹脂を洗浄し、脱水し、乾燥せしめて、屈折率が1.556で、かつ光線透過率が88%なる目的樹脂を得た。以下、これを樹脂(A-1)と略記する。

参考例2(同上)

スチレンの使用量を500gに、かつメチルメタクリレートの使用量を200gにそれぞれ変更した以外は、参考例1と同様にして重合せしめた。屈折率が1.553で、かつ光線透過率が88%なる目的樹脂が得られた。以下、これを樹脂(A-2)と略記する。

参考例3(同上)

スチレンの使用量を650gに、メタクリル酸の初期仕込量を125gに、メタクリル酸の等速添加量を125gに、かつメチルメタクリレートの使用量を100gに変更した以外は、参考例1

成形品を射出成形せしめることにより、得られる成形品の外観を目視により、シルバーストリークス(銀条痕)やフラッシュなどの発生の有無を観察し、シルバーストリークスやフラッシュの発生が認められたものを「X」印で、それらのいずれもが全く認められなかったものを「O」印で表示した。

参考例1[スチレン系共重合樹脂(A)の調製法]

タービン型攪拌翼を備えた5ℓのスチレン製反応器に、2000gの蒸留水を仕込んで、そこへ懸濁安定剤としてのそれぞれ10gのカルボキシメチルセルロースと0.05gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを溶解させ、さらにそこへ550gのスチレン、150gのメタクリル酸、150gのメチルメタクリレート、2gのペルオキシヘキサヒドロテレフタル酸-ジ-tert-ブチル、1gの過安息香酸-tert-ブチルおよび8gのα-メチルスチレン・ダイマーを順次添加していき、次いで400rpmで攪拌しながら昇温して90℃に達した時点から150gのメタクリ

と同様にして重合せしめた。屈折率が1.565で、かつ光線透過率が88%なる目的樹脂が得られた。以下、これを樹脂(A-3)と略記する。

参考例4[グラフト共重合樹脂(C)の調製法]

窒素置換した5ℓの攪拌装置付き反応器に、1900gの蒸留水を仕込み、さらに乳化剤としての20%ロジン酸ナトリウム水溶液の50gをも仕込んで溶解させ、そこへさらに固形分が57.4%なるポリブタジエンゴム・ラテックスの1045gを仕込んだ。

次いで、84gのメチルメタクリレートと36gのスチレンとを、0.5gのtert-ドデシルメルカプタンおよび4gのトリス(ノニルフェニル)ホスファイトと共に仕込み、窒素ガスを吹き込みながら昇温を開始して65℃に達した時点で、2gの過硫酸カリウムを含んだ蒸留水の100gを添加してから引き続き昇温して70℃に達した時点から、196gのメチルメタクリレートおよび84gのスチレンを2.5時間に亘って等速で添加し、添加終了後も同温度に1.5時間保持してから

80℃に昇温し、同温度にさらに1時間保持して乳化重合せしめた。

しかるのち、硫酸マグネシウムで凝固せしめ、洗浄し、脱水し、乾燥せしめて粉状の目的樹脂を得た。以下、これを樹脂(C-1)と略記するが、このものの屈折率は1.523であり、かつ光線透過率は75%であった。

参考例5(同上)

ポリブタジエンゴム・ラテックスの代わりに、固形分が41%でスチレン分が25%なるスチレン・ブタジエン共重合ゴム・ラテックスの1,463gを使用するように変更し、かつ初期仕込単量体の組成を、54gのメチルメタクリレートと54gのスチレンと12gのアクリロニトリルとし、他方、等速添加単量体の組成を、126gのスチレンと126gのメチルメタクリレートと28gのアクリロニトリルとしてそれぞれ変更した以外は、参考例4と同様にして乳化重合せしめた処、屈折率が1.537で、かつ光線透過率が75%なる粉状の目的樹脂が得られた。以下、これを樹脂

なる関係が成り立つ。

参考例7

参考例2で得られた樹脂(A-2)と樹脂(B-1)とを種々の組成比で配合し、参考例6と同様にして混練押出をし、次いで屈折率を測定した処、次式に示される如く、それぞれの配合物の屈折率と、これら樹脂(A-2)と樹脂(B-1)なる両樹脂の配合重量比率との間にも、同様に、直線関係が成り立つことが確認された。

すなわち、

$$\text{樹脂(B-1)の重量(\%)}$$

樹脂(A-2)の重量(\%)+樹脂(B-1)の重量(\%)
を x_2 とし、これらの両樹脂からなる配合物の屈折率を n_2 とするとき、

$$n_2 = -0.060 x_2 + 1.553 \quad \text{[II]}$$

なる関係が成立する。

参考例8

参考例3で得られた樹脂(A-3)と樹脂(B-1)とを種々の組成比で配合するようにした以外は、参考例6と同様に行なった処、次式に示さ

(C-2)と略記する。

参考例6

参考例1で得られた樹脂(A-1)と、光線透過率が92%なる「スミベックス-B MH」〔住友化学工業(株)製のメチルメタクリレート系樹脂；以下、これを樹脂(B-2)と略記する。〕とを種々の組成比で配合し、シリンダー温度を240℃とした口径が50mmなる押出機で混練押出をし、次いでかくして得られたそれぞれの配合物の屈折率をアッペ(Abbe)屈折計(以下同様)で測定した処、次式に示される如く、各配合物の屈折率とこれら樹脂(A-1)および樹脂(B-1)なる両樹脂の配合重量比率との間には直線関係が成立することが確認された。

すなわち、

$$\text{樹脂(B-1)の重量(\%)}$$

$$\text{樹脂(A-1)の重量(\%)+樹脂(B-1)の重量(\%)}$$

を x_1 とし、これらの両樹脂からなる配合物の屈折率を n_1 とするとき、

$$n_1 = -0.063 x_1 + 1.556 \quad \text{[I]}$$

れる如く、それぞれの配合物の屈折率と、これら両樹脂の配合重量比率との間にも、同様に、直線関係が成立することが確認された。

すなわち、

$$\text{樹脂(B-1)の重量(\%)}$$

$$\text{樹脂(A-3)の重量(\%)+樹脂(B-1)の重量(\%)}$$

を x_3 とし、これらの両樹脂からなる配合物の屈折率を n_3 とするとき、

$$n_3 = -0.072 x_3 + 1.565 \quad \text{[III]}$$

なる関係が成り立つ。

実施例1

参考例4で得られた樹脂(C-1)の屈折率の±0.002なる範囲内、つまり1.521~1.525なる範囲内に入るように、第1表に示される如き組成比で、樹脂(A-1)と樹脂(B-1)とを配合し、さらにこの樹脂(C-1)をも配合して、シリンダー温度を240℃とした口径が50mmなる押出機で混練押出をしてペレットを得た。

次いで、このペレットを105℃で3時間乾燥せしめてから、インラインスクリーン型射出成形

機により成形せしめて各種物性試験に応じたそれぞれの試験片を得た。

かくして得られた試験片について物性の評価を行なった処を、同表にまとめて示す。

実施例2~4

参考例1で得られた樹脂(A-1)および樹脂(B-1)と、参考例5で得られた樹脂(C-2)、または屈折率が1.521で、かつ光線透過率が60%以上である「カネエース B-56」〔鐘淵化学工業(株)製のグラフト共重合樹脂；以下、これを樹脂(C-3)と略記する。〕、あるいは屈折率が1.539で、かつ光線透過率が60%以上である「カネエース B-22」(同上社製のグラフト共重合樹脂；以下、これを樹脂(C-4)と略記する。)なるそれぞれ1種の樹脂(C)とを、それぞれ、樹脂(C-2)、(C-3)または(C-4)の屈折率を基準として±0.002なる範囲内に入るように、第1表に示される如き組成比で樹脂(A-1)と樹脂(B-1)とを配合し、さらに樹脂(C-2)、(C-3)または(C-4)

樹脂(A-3)と樹脂(B-1)とを配合し、さらにこの樹脂(C-3)をも配合して、以後は実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して各試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、同表に示されるような結果が得られた。

比較例1

参考例1と同様の反応器に、2,000gの蒸留水を仕込んで、そこへ懸濁安定剤としての、それぞれ10gのカルボキシメチルセルロースと0.05gのドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウムとを溶解させ、さらにそこへ700gのステレン、150gのメタクリル酸、2gのペルオキシヘキサヒドロテレフタル酸-ジ-tert-ブチル、1gの過安息香酸-tert-ブチルおよび8gのα-メチルステレン・ダイマーを順次仕込んでいき、以後は参考例1と同様にして屈折率が1.569で、かつ光線透過率が86%なる対照用のステレン系共重合樹脂を得た。以下、これを樹脂(A'-1)と略記する。

以後は、樹脂(C-3)の屈折率を基準として

をも配合して、以後は実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して各試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、同表に示されるような結果が得られた。

実施例5および6

参考例2で得られた樹脂(A-2)および樹脂(B-1)と、樹脂(C-3)または樹脂(C-4)とを、それぞれ樹脂(C-3)または(C-4)の屈折率を基準として±0.002なる範囲内に入るように、第1表に示される如き組成比で、樹脂(A-2)と樹脂(B-1)とを配合し、さらに樹脂(C-3)または(C-4)をも配合して、以後は実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して各試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、同表に示されるような結果が得られた。

実施例7

グラフト共重合樹脂(C-3)の屈折率±0.002なる範囲内、つまり1.519~1.523なる範囲内に入るように、第1表に示される如き組成比で

±0.002なる範囲内に入るように、第1表に示される如き組成比で樹脂(A'-1)と樹脂(B-1)とを配合し、さらに樹脂(C-3)をも配合して実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、同表に示されるような結果が得られた。

比較例2

使用する初期仕込単量体の組成を、350gのステレンと150gのメタクリル酸と350gのメチルメタクリレートとに変更し、かつα-メチルステレン・ダイマーの使用量を6gに変更した以外は、参考例1と同様にして屈折率が1.535なる対照用のステレン系共重合樹脂を得た。以下、これを樹脂(A'-2)と略記する。

以後は、樹脂(A'-1)の代わりにこの樹脂(A'-2)を用いるように変更した以外、比較例1と同様にして混練押出をし、乾燥して対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 3

使用する初期仕込単量体の組成を、210gのステレンと150gのメタクリル酸と490gのメチルメタクリレートとに変更し、かつ α -メチルステレン・ダイマーの使用量を6gに変更した以外は、参考例1と同様にして屈折率が1.521なる対照用のステレン系共重合樹脂を得た。以下、これを樹脂(A'-3)と略記する。

以後は、樹脂(A'-1)の代わりに樹脂(A'-3)を用いるように変更した以外、比較例1と同様にして混練押出をし、乾燥して試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 4 ~ 6

(A)、(B)または(C)なる三樹脂成分のうちのいずれか一つを欠如するようにして、それぞれ第1表に示されるような組成比で、樹脂(A-1)と樹脂(B-1)とを配合し〔比較例4〕、または樹脂(A-1)と樹脂(C-3)とを配合し〔比較例5〕、あるいは樹脂(B-1)と樹脂(C-3)とを配合し〔比較例6〕、次いで実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して各試験片を作製し、しかるのち物性の評価を行なった処を、第1表にまとめて示す。

た処を、第1表にまとめて示す。

比較例 9

参考例1で得られた樹脂(A-1)と「アサフ レックス 810」〔旭化成工業(株)製のステレン-ブタジエン-ブロック共重合樹脂〕との混合重量部比が50:50なる配合物を、シリンダー温度を240℃とした口径が50mmなる押出機で混練押出をしてペレット化せしめ、105℃で3時間乾燥せしめ、次いでシリンダー温度が240℃に設定されたインラインスクリー型射出成形機により成形せしめて対照用の試験片を作製し、しかるのち物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 10

樹脂(B-1)と「ノバレックス 7025A」〔三菱化成工業(株)のポリカーボネート樹脂〕とを混合重量部比が50:50となるように配合し、シリンダー温度が270℃となるように設定された押出機でペレット化せしめ、次いで110℃で4時間乾燥せしめて得られたペレットをインライ

ンを配合し〔比較例6〕、次いで実施例1と同様にして混練押出をし、乾燥して各試験片を作製し、しかるのち物性の評価を行なった処を、第1表にまとめて示す。

比較例 7

(B)および(C)なる両樹脂成分の使用を欠如して単に(A)樹脂成分のみの場合の例として、参考例1で得られた樹脂(A-1)をシリンダー温度を240℃とした口径が50mmなる押出機で混練押出をしてペレット化せしめ、次いで105℃で3時間乾燥せしめて得られたペレットをインラインスクリー型射出成形機により成形せしめて対照用の試験片を作製し、しかるのち物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 8

(A)および(C)なる両樹脂成分の使用を一切欠如して単に(B)樹脂成分のみの場合の例として、樹脂(A-1)の代わりに樹脂(B-1)を用いるように変更した以外は、比較例7と同様にして対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なっ

ンススクリー型射出成形機により成形せしめて対照用の試験片を作製し、しかるのち物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 11

樹脂(B-1)の代わりに「タイリル 783」〔旭化成工業(株)製のステレン-アクリロニトリル共重合樹脂〕を用いるように変更した以外は、比較例10と同様にして対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 12

「タイリル 783」を90℃で3時間乾燥せしめ、次いでインラインスクリー型射出成形機により、250℃なるシリンダー温度で成形せしめて対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった処、第1表に示されるような結果が得られた。

比較例 13

「ディックスチレン XC-510」〔大日本イン

ヤ化学工業(株)製のポリスチレン)それ自体をインラインスクリーン型射出成形機により、シリンダー温度を220℃に設定して成形せしめて対照用の試験片を作製し、次いで物性の評価を行なった。第1表に示されるような結果が得られた。

〔発明の効果〕

第1表の結果からも明らかなように、本発明に係る耐衝撃性のすぐれた透明な耐熱性熱可塑性樹脂組成物は、ポリスチレン樹脂、メチルメタクリレート系樹脂ならびにスチレン-アクリロニトリル共重合樹脂に比して格段に高い熱変形温度および衝撃強度を有していることが知れる。

加えて、本発明の熱可塑性樹脂組成物は従来型ブレンド品に比して格段にすぐれた透明性および衝撃強度を有していることはもとより、ポリスチレン樹脂、メチルメタクリレート系樹脂ならびにスチレン-アクリロニトリル共重合樹脂などと同様に、光線透過率が80%以上という高度の透明性をも有していることが知れる。

以上のように、本発明の熱可塑性樹脂組成物は

熱変形温度、衝撃強度ならびに透明性をはじめ、さらには成形品外観などの諸性能にもすぐれるために、用途も広範囲に及び、したがって前掲した如き各種の成形加工品の調製に利用できるものである。

第 1 表

		実 施 例							比 較 例																	
		1	2	3	4	5	6	7	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13					
配 合 組 成 比 (部)	スチレン系共 重合樹脂 (A)	A-1	38	49	35	51			70	80	100	50														
		A-2					37	54																		
		A-3						31																		
	メチルメタクリ レート系樹脂 (B)	B-1	42	21	45	19	43	16	49	50	27	30	80	100	50											
		C-1	20																							
		C-2		30																						
	グラフト共重 合樹脂 (C)	C-3			20		20		20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20				
		C-4				30		30																		
		A'-1								30																
	A'-2									53																
	A'-3										80															
	「アサフレックス 810」 「ノバフレックス 7025A」 「タイリル 783」 「ディグスチレン XC-510」																			50						
																						50	50			
																						50	100			
																								100		
諸 物 性	熱変形温度 (℃)	99	100	98	100	97	98	94	98	97	100	112	115	85	122	88	82	110	113	90	86					
	衝撃強度 A 法 (kg-cm/cm)	81	5.0	8.0	4.9	8.2	5.0	7.5	8.0	8.2	8.3	1.5	4.0	8.6	1.5	1.6	6.0	3.5	3.5	1.6	1.5					
	衝撃強度 B 法 (kg-cm)	43	25	43	25	44	27	43	20	45	45	<5	10	45	<5	<5	15	<5	<5	<5	<5					
	光線透過率 (%)	86	88	86	87	86	87	85	84	73	74	88	<50	<50	88	93	<50	<50	<50	88	90					
	成型品外観	○							○	×	×	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○					